Ale US 2004/0091438 for English POLYORGANOSILOXANE EMULSION, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME,

AND MATERIAL FOR COSMETIC PREPARATION

Patent number:	WO02072703		Also published as:
Publication date:	(2002-09-19)		閉 EP1394215 (A1)
Inventor:	OZAKI MASARÜ (JP); HAMACHI TADASHI TANAKA HIDEFUMI (JP)	(JP);	团 US2004091438 (A1)
Applicant:	DOW CORNING TORAY SILICONE (JP);; C MASARU (JP);; HAMACHI TADASHI (JP);; HIDEFUMI (JP)		Cited documents:
Classification:	. ,] JP4227932
- international:	C08L83/04; A61K7/00; A61K7/06; C08G77/0A61K7/075; A61K7/48; C08G77/00; C08L83	•	☐ JP4048925 ☐ JP2002020490
- european:	A61K8/06C; A61K8/46F; A61K8/89; A61K8/ A61Q5/12; A61Q19/00; C08G77/06; C08J3/		EP1151743 more >>
Application number:	WO2002JP02346 20020313		
Priority number(s):	JP20010071136 20010313		
		· • • •	

Report a data error here

Abstract of WO02072703

A polyorganosiloxane emulsion comprising (A) a polyorganosiloxane, (B) an N-acylalkyltaurine and/or a salt thereof, and (C) water, characterized in that the dispersed particles have an average particle diameter of 0.15 mu m or larger; a process for producing the polyorganosiloxane emulsion, characterized by emulsion-polymerizing (a) a polyorganosiloxane having a lower molecular weight than the ingredient (A) in water in the presence of (B) an N-acylalkyltaurine and/or a salt thereof; and a material for cosmetic preparation, characterized by comprising the polyorganosiloxane emulsion. The emulsion is highly compatible with the skin or hair and has such a cosmetic function that it gives an excellent moist and smooth feeling, etc. It is excellent also in storage stability and compatibility with other cosmetic materials.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USF10)

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



(43) 国際公開日 2002 年9 月19 日 (19.09.2002)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 02/072703 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08L 83/04, A61K 7/00, 7/06, C08G 77/06, A61K 7/075, 7/48, C08G 77/00, C08L 83/00

TORAY SILICONE CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内一丁目1番3号 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP02/02346

(22) 国際出願日:

2002年3月13日(13.03.2002)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2001-71136 2001年3月13日(13.03.2001) JJ

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ·ダ ウコーニング・シリコーン株式会社 (DOW CORNING (72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 尾崎 勝 (OZAKI,Masaru) [JP/JP]; 〒299-0108 千葉県 市原市 千種海岸 2番2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社 研究開発本部内 Chiba (JP). 濱地禎(HAMACHI,Tadashi) [JP/JP]; 〒299-0108 千葉県市原市 千種海岸 2番2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社 研究開発本部内 Chiba (JP). 田中 英文(TANAKA,Hidefumi) [JP/JP]; 〒299-0108 千葉県市原市 千種海岸 2番2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社 研究開発本部内 Chiba (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

/続葉有

(54) Title: POLYORGANOSILOXANE EMULSION, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND MATERIAL FOR COSMETIC PREPARATION

(54) 発明の名称: ポリオルガノシロキサンエマルジョン、その製造方法および化粧料原料

(57) Abstract: A polyorganosiloxane emulsion comprising (A) a polyorganosiloxane, (B) an N-acylalkyltaurine and/or a salt thereof, and (C) water, characterized in that the dispersed particles have an average particle diameter of $0.15~\mu$ m or larger; a process for producing the polyorganosiloxane emulsion, characterized by emulsion-polymerizing (a) a polyorganosiloxane having a lower molecular weight than the ingredient (A) in water in the presence of (B) an N-acylalkyltaurine and/or a salt thereof; and a material for cosmetic preparation, characterized by comprising the polyorganosiloxane emulsion. The emulsion is highly compatible with the skin or hair and has such a cosmetic function that it gives an excellent moist and smooth feeling, etc. It is excellent also in storage stability and compatibility with other cosmetic materials.

(57) 要約:

(A) ポリオルガノシロキサン、(B) N-アシルアルキルタウリンおよび/またはその塩、(C) 水からなり、エマルジョン粒子の平均粒子径が 0. 15 μ m以上であることを特徴とするポリオルガノシロキサンエマルジョン、(a)

(A) 成分より低分子量のポリオルガノシロキサンを (B) N-アシルアルキルタウリンおよび/またはその塩の存在下に水中で乳化重合することを特徴とする該ポリオルガノシロキサンエマルジョンの製造方法、および、該ポリオルガノシロキサンエマルジョンからなることを特徴とする化粧料原料である。皮膚や毛髪への適合性に優れるとともに、潤いや滑らかさ等に優れた化粧機能性を有し、さらに保存安定性や他の化粧料原料との配合安定性に優れる。

WO 02/072703 A1

WO 02/072703 A1



DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,

LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受 領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

ポリオルガノシロキサンエマルジョン、その製造方法および化粧料原料

技術分野

本発明はポリオルガノシロキサンエマルジョン、その製造方法および該ポリオルガノシロキサンエマルジョンからなる化粧料原料に関する。詳しくは、保存安定性および配合安定性に優れたポリオルガノシロキサンエマルジョン、および、皮膚への適合性や毛髪への付着性に優れるとともに潤いや滑らかさ等に優れた化粧機能性を有する化粧料原料に関する。

背景技術

ポリオルガノシロキサンは、化粧品、離型剤、繊維処理剤などの原料として広く用いられている。特に化粧品用途では、皮膚や毛髪の表面に均一な皮膜を形成して潤いや滑らかさを与えたり、撥水性や耐水性を付与するための重要な成分として、毛髪用化粧料や皮膚用化粧料などに使用されている。ポリオルガノシロキサンを化粧品に用いる場合には、通常、動植物油、鉱物油、炭化水素油、脂肪酸エステル、ワックス、アルコールのような有機系原料に配合してから使用するため、有機系原料への配合安定性や分散安定性および配合後の希釈安定性が要求される。ところが、一般に、ポリオルガノシロキサンは有機系原料に対する配合安定性が低く、配合後に増粘したり、配合物中にクリーミングが発生したり、ポリオルガノシロキサン成分が分離することがあるという問題点があった。このため、ポリオルガノシロキサンに特定の界面活性剤および水を加えて混合した後、コロイドミル、ホモミキサー、ホモジナイザー、コンビミックスなどにより機械的なエネルギーを付与してエマルジョン化することによって、他の原料への配合安定性を向上させる試みが為されている。例えば、特公昭58-7335号公報では、乳化剤として蔗糖脂肪酸エステル、ソルビ

タン脂肪酸エステルおよびグリセリン脂肪酸エステルを使用したシリコーンエマルジョンが提案されている。また、特開昭60-126209号公報では、親油性乳化剤とポリグリセリン脂肪酸エステルを乳化剤とするシリコーンエマルジョンが提案されている。しかしながら、これらの方法で得られたシリコーンエマルジョンは、ポリオルガノシロキサンからなる懸濁粒子の粒径が大きく、エマルジョン自体の貯蔵安定性および配合後の希釈安定性や機械的シェアに対する安定性が不十分であった。

2

一方、乳化重合シリコーンエマルジョンとしては、低分子量のポリオルガノシロキサンをアニオン系界面活性剤と触媒と水の存在下で乳化重合させたポリオルガノシロキサンのマイクロエマルジョンが知られている。例えば、特開平9-278626号公報では、界面活性剤として脂肪族置換ベンゼンスルホン酸、脂肪族水素サルフェート類または、不飽和脂肪族スルホン酸と水素化脂肪族スルホン酸との混合物を用いたシリコーンエマルジョンが提案されている。また、特開平4-227932号公報および特開平9-132646号公報では、アニオン系界面活性剤としてオレイルメチルタウリン酸のナトリウム塩も例示されているが、ドデシルベンゼンスルホン酸が好ましいとされており、実施例ではドデシルベンゼンスルホン酸がもっぱら使用されている。得られたポリオルガノシロキサンエマルジョンは懸濁粒子の粒径が微細であるため、エマルジョン自体の貯蔵安定性および配合後の希釈安定性や機械的シェアに対する安定性はかなり向上しているが、使用される界面活性剤が脱脂作用や刺激性などの点で皮膚適合性に乏しく、また洗浄作用が強すぎて感触改良効果が低下するという問題点があり、化粧料原料として十分に満足できるものではなかった。

本発明者らは上記問題点を解消するために鋭意検討した結果、化粧料に配合するシリコーン成分として、N-アシルアルキルタウリンおよび/またはその塩で乳化したシリコーンエマルジョンを使用すれば、上記課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。

本発明の目的は、優れた保存安定性や配合安定性を有するポリオルガノシロキサンエマルジョン、その製造方法、および、皮膚や毛髪への適合性に優れる

とともに、潤いや滑らかさ等に優れた化粧機能性を有する化粧料原料を提供することにある。

発明の開示

本発明は、(A) ポリオルガノシロキサン、(B) Nーアシルアルキルタウリンおよび/またはその塩、(C) 水からなり、エマルジョン粒子の平均粒子径が(C) 15 μ m以上であることを特徴とするポリオルガノシロキサンエマルジョン、(a) (A) 成分より低分子量のポリオルガノシロキサンを (B) Nーアシルアルキルタウリンおよび/またはその塩の存在下に水中で乳化重合することを特徴とする該ポリオルガノシロキサンエマルジョンの製造方法、および、該ポリオルガノシロキサンエマルジョンからなることを特徴とする化粧料原料に関する。

最初に、本発明のポリオルガノシロキサンエマルジョンおよびその製造方法 について説明する。

(A) 成分のポリオルガノシロキサンは、直鎖状、一部分岐した鎖状または分岐状が一般的である。そのケイ素原子に結合する有機基としては置換もしくは非置換の一価炭化水素基が挙げられ、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基などの飽和脂肪族炭化水素基;ビニル基、アリル基、ヘキセニル基などの不飽和脂肪族炭化水素基;シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの飽和脂環式炭化水素基;フェニル基、トリル基、ナフチル基などの芳香族炭化水素基および、これらの基の炭素原子に結合した水素原子が部分的にハロゲン原子またはエポキシ基、カルボキシル基、アミノ基、メタクリル基、メルカプト基などを含む有機基で置換された基が例示される。これらのうちではメチル基が好ましい。尚、このポリオルガノシロキサンは、ケイ素原子に結合した水酸基やアルコキシ基を含有していてもよい。数平均分子量は1,000以上1,000,000以下であることが好ましく、5,000以上1,000,00

0以下であることがより好ましい。また、常温で液状であることが好ましい。

(B) 成分のN-アシルアルキルタウリンおよび/またはその塩は、(A) 成分を水中に乳化するための乳化剤であり、一般式(I);

$$O R^{8}$$
|| | ...(I)
 $R^{7}-C-N-C_{2}H_{4}-SO_{3}M$

で示される化合物が代表的である。上式中、R⁷およびR⁸は置換もしくは非置 換の一価炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、 ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ド デシル基、ミリスチル基、パルミチル基、ステアリル基などの飽和脂肪族炭化 水素基;ビニル基,アリル基,ヘキセニル基,オレイル基などの不飽和脂肪族 炭化水素基:シクロペンチル基,シクロヘキシル基などの飽和脂環式炭化水素 基;フェニル基,トリル基,ナフチル基などの芳香族炭化水素基が例示される。 このR⁷およびR⁸は同一でも異なっていてもよいが、R⁸はメチル基が一般的で ある。Mとしては、水素原子;ナトリウム,カリウム等のアルカリ金属;アン モニウム、トリエタノールアンモニウムなどが例示される。このような(B) 成分としては、N-ラウロイルメチルタウリンナトリウム、N-ミリストイル メチルタウリンナトリウム、N-オレオイルメチルタウリンナトリウム、N-ステアロイルメチルタウリンナトリウム、Nーヤシ油脂肪酸メチルタウリンナ トリウム、Nーヤシ油脂肪酸メチルタウリンカリウム、Nーヤシ油脂肪酸メチ ルタウリンマグネシウム、Nーパルミトイルメチルタウリンナトリウム、Nー ステアロイルメチルタウリンカリウム、N-セチロイルメチルタウリンカリウ ムおよびこれらの未中和物が例示される。これら1種を単独で使用してもよく、 複数組み合わせた混合物を使用してもよい。(B)成分の配合量は、(A)成分 100重量部に対して1~300重量部であることが好ましく、1~200重 量部であることがより好ましく、1~100重量部であることがさらに好まし い。これは、1重量部未満だと乳化状態が低下し、また、300重量部を超え るとエマルジョンの粘度が高くなりすぎて流動性が低下し、取扱い性が悪くな る場合があるためである。

(C) 成分の水は、上記(A) 成分を(B) 成分によりエマルジョン化する ための媒体である。その使用量はエマルジョンを乳化前後において安定化させ る量であればよく、特に限定されるものではないが、通常、(A) 成分100重 量部に対して10~2000重量部の範囲内で使用することが好ましい。

このような(A)成分~(C)成分からなる本発明のポリオルガノシロキサンエマルジョンは、例えば、(a)(A)成分より低分子量のポリオルガノシロキサンを(B) $N-アシルアルキルタウリンおよび/またはその塩の存在下に水中で乳化重合することによって製造することができる。エマルジョン粒子の平均粒子径は<math>0.15\mu$ m以上であり、 100μ m以下であることが好ましい。

(A) 成分より低分子量である (a) 成分のポリオルガノシロキサンは、平均 単位式: $R^1_n S i O_{(4-n)/2}$ で示される。式中、 R^1 は置換もしくは非置換の一 価炭化水素基であり、具体的には、メチル基, エチル基, プロピル基, ブチル 基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル 基などの飽和脂肪族炭化水素基; ビニル基, アリル基, ヘキセニル基などの不 飽和脂肪族炭化水素基;シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの飽和脂環 式炭化水素基;フェニル基、トリル基、ナフチル基などの芳香族炭化水素基お よび、これらの基の炭素原子に結合した水素原子が部分的にハロゲン原子また はエポキシ基、カルボキシル基、アミノ基、メタクリル基、メルカプト基など を含む有機基で置換された基が例示される。またこのR¹の一部は、水酸基、ア ルコキシ基または水素原子であってもよいが、R¹の内70%以上がメチル基で あることが好ましく、80%以上がメチル基であることがより好ましい。nは 0以上3未満の数を示し、好ましくは1.0~2.5であり、より好ましくは 1.8~2.2である。このような低分子量のポリオルガノシロキサンとして は、環状ポリオルガノシロキサン、分子鎖末端がトリオルガノシロキシ基、ジ オルガノモノヒドロキシシロキシ基またはジオルガノモノアルコキシシロキシ 基で封鎖された直鎖状または分岐状のポリオルガノシロキサン、またはこれら の混合物が挙げられる。

環状ポリオルガノシロキサンは、一般式(II);



で示され、上式中、R3およびR4は置換もしくは非置換の一価炭化水素基であ る。具体的には、前記R¹と同様の基が例示される。このR³およびR⁴は同一で も異なっていてもよい。 n は平均3~8の整数である。環状ポリオルガノシロ キサンとして具体的には、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチル シクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチル シクロヘキサシロキサン、1,1-ジエチルヘキサメチルシクロテトラシロキ サン、フェニルヘプタメチルシクロテトラシロキサン、1,1ージフェニルへ キサメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラビニルテトラメ チルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシ ロキサン、1,3,5,7ーテトラシクロヘキシルテトラメチルシクロテトラ シロキサン、トリス(3,3,3-トリフルオロプロピル)トリメチルシクロ トリシロキサン、1,3,5,7-テトラ(3-アミノプロピル)テトラメチ ルシクロテトラシロキサン、1、3、5、7-テトラ(N-(2-アミノエチ ル) 3-アミノプロピル) テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5, 7ーテトラ(3ーメルカプトプロピル)テトラメチルシクロテトラシロキサン、 1, 3, 5, 7ーテトラ(3ーグリシドキシプロピル)テトラメチルシクロテ トラシロキサン、1, 3, 5, 7ーテトラ (3ーメタクリロキシプロピル) テ トラメチルシクロテトラシロキサン、1、3、5、7ーテトラ(3ーアクリロ キシプロピル) テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7ーテト ラ(3 – カルボキシプロピル)テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3, 5, 7ーテトラ(3ービニロキシプロピル)テトラメチルシクロテトラシロキ サン、1、3、5、7ーテトラ(pービニルフェニル)テトラメチルシクロテ トラシロキサン、1, 3, 5, 7ーテトラ[3-(pービニルフェニル)プロピ ル]テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラ[3-(p-イソプロペニルベンゾイルアミノ) プロピル]テトラメチルシクロテトラシロキ サン、1、3、5、7ーテトラ(NーメタクリロイルーNーメチルー3ーアミ

ノプロピル)テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7ーテトラ (NーラウロイルーNーメチルー3ーアミノプロピル)テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7ーテトラ (NーアクリロイルーNーメチルー3ーアミノプロピル)テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7ーテトラ (N,Nービス(メタクリロイル)ー3ーアミノプロピル)テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7ーテトラ (N,Nービス(ラウロイル)ー3ーアミノプロピル)テトラメチルシクロテトラシロキサンが例示される。このような環状シロキサンを単独あるいは2種以上の混合物として用いることができる。

直鎖状および分岐状ポリオルガノシロキサンとしては、次の一般式(III)および(IV)で示されるシロキサンが挙げられる。

上式中、 R^5 および R^6 は置換もしくは非置換の一価炭化水素基である。具体的には、前記 R^1 と同様の基が例示される。この R^5 と R^6 は同一でも異なっていてもよい。xおよびzは $0\sim100$ の整数であり、 $0\sim50$ の整数が好ましい。yは $1\sim100$ の整数であり、 $1\sim50$ の整数が好ましい。このようなポリオルガノシロキサンとして具体的には、 α , ω - ジヒドロキシポリジメチルシロキサン、 α , ω - ジメトキシポリジメチルシロキサン、テトラメチル- 1, 3

ージヒドロキシジシロキサン、オクタメチルー1, 7ージヒドロキシテトラシロキサン、ヘキサメチルー1, 5ージエトキシトリシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサンが例示される。

(a) 成分としては、環状ポリオルガノシロキサン、両末端シラノール基封 鎖ポリジオルガノシロキサン、または環状ポリオルガノシロキサンと直鎖状ポ リジオルガノシロキサンの混合物が好ましい。

また、このような(a)低分子量のポリオルガノシロキサンの乳化重合時に、 加水分解性オルガノシランを添加して共重合することができる。加水分解性オ ルガノシランとしては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラ ン、テトラエトキシシラン等の架橋剤や、有機官能基を有する加水分解性オル ガノシランが挙げられる。特に、有機官能基を有する加水分解性オルガノシラ ンの使用により、(A)成分のポリオルガノシロキサンに有機官能基を導入する ことができる。このような加水分解性オルガノシランとしては、例えば、3-アミノプロピルジエトキシシラン、3ーアミノプロピルトリエトキシシラン、 N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2 ーアミノエチル) -3-アミノプロピルジメトキシシラン、3-クロロプロピ ルトリメトキシシラン、3ークロロプロピルジメトキシシラン、3ーメタクリ ロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルジメトキシシ ラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロ ピルメチルジメトキシシラン、3ーメルカプトプロピルメチルジメトキシシラ ン、3-カルボキシプロピルメチルジメトキシシラン、p-ビニルフェニルト リメトキシシラン、2-(ビニルフェニル)エチルトリメトキシシラン、3-(p-イソプロペニルベンゾイルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、N-メタクリロイルーN-メチルー3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ラウロイルーNーメチルー3ーアミノプロピルメチルジメトキシシラン、Nー アクリロイルーNーメチルー3ーアミノプロピルトリメトキシシラン、Nーラ ウロイルーNーメチルー3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N, Nービ ス (メタクリロイル) -3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N, N ービス (ラウロイル) ー3ーアミノプロピルトリメトキシシランが例示される。 これらを単独で使用してもよく、2種以上の混合物を使用してもよい。

本発明の乳化重合方法としては、例えば、(a)環状ポリオルガノシロキサン、 (B) N-アシルアルキルタウリン塩および(C)水を混合して(a)成分を 水中に乳化した後、酸触媒を加えて乳化重合させる方法が挙げられる。この酸 触媒は、乳化に使用するNーアシルアルキルタウリン塩を酸に変換してポリオ ルガノシロキサンの重合に寄与する。具体的には、塩酸、硫酸、リン酸、酢酸 が例示され、中でも塩酸や硫酸等の解離度の高い酸が好ましい。また(B)成 分がNーアシルアルキルタウリン(分子末端の-SO₃Mが-SO₃Hである。) である場合には、酸触媒を添加せずに乳化重合させることができる。乳化重合 は、水中に乳化した (a) 環状ポリオルガノシロキサンを50~90℃で開環 重合した後、さらに必要に応じて、所望の分子量に到達するまで重合すること が好ましい。重合後は、アルカリ性物質を添加してNーアシルアルキルタウリ ンおよび酸触媒を中和することが好ましい。アルカリ性物質としては、例えば、 水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、炭酸ナトリウム、炭酸カリ ウム、炭酸アンモニウム、酢酸カリウムのような無機物質;トリエタノールア ミンのようなアミン類が挙げられる。目的によっては、トリメチルシロキシ基 のようなトリオルガノシロキシ基を有するジオルガノポリシロキサンを末端封 止剤として使用することにより、分子量を制御してもよい。(a)成分、(B) 成分および (C) 成分の配合量は、(a) 成分100重量部に対して(B) 成分 1~300重量部、(C) 成分10~2000重量部であることが好ましい。

次に、本発明の化粧料原料について説明する。

本発明の化粧料原料は、上記したポリオルガノシロキサンエマルジョンからなるが、本発明の目的を損なわない範囲であれば、化粧料への配合安定性をさらに向上させるために、シリコーンエマルジョンからなる化粧料原料の添加剤として公知である他の成分を添加配合することが可能である。このような添加剤としては、(B) 成分以外のアニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、

p H調整剤, 防腐剤, 防カビ剤, 防錆剤などが挙げられる。これらの成分は、 単独あるいは複数組み合わせて使用することができる。これらの成分の配合順 序は、特に限定されないが、ノニオン系界面活性剤のような乳化重合の遅延や 妨げになる成分は、添加量を制限したり乳化重合後に配合することが好ましい。

アニオン系界面活性剤の具体例としては、N-アシルーL-グルタミン酸ジ エタノールアミン、NーアシルーLーグルタミン酸トリエタノールアミン、N ーアシルーLーグルタミン酸ナトリウム、アルカンスルホン酸ナトリウム、ア ルキル (12, 14, 16) 硫酸アンモニウム、アルキル (11, 13, 15) 硫酸トリエタノールアミン(1)、アルキル(11,13,15)硫酸トリエタ ノールアミン(2)、アルキル(12~14)硫酸トリエタノールアミン、アル キル硫酸トリエタノールアミン液、アルキル(12,13)硫酸ナトリウム、 アルキル硫酸ナトリウム液、イセチオン酸ナトリウム、イソステアリン乳酸ナ トリウム、ウンデシレノイルアミドエチルスルホコハク酸二ナトリウム、オレ イン硫酸トリエタノールアミン、オレイン硫酸ナトリウム、オレイン酸アミド スルホコハクニナトリウム、オレイン酸カリウム、オレイン酸ナトリウム、オ レイン酸モルホリン、オレオイルザルコシン、オレオイルメチルタウリンナト リウム、カリウム含有石けん素地、カリウム石けん用素地液、カリ石ケン、カ ルボキシル化ポリオキシエチレントリドデシルエーテル、カルボキシル化ポリ オキシエチレントリドデシルエーテルナトリウム塩(3 E. O.)、Nー硬化牛 脂脂肪酸アシルーLーグルタミン酸トリエタノールアミン、Nー硬化牛脂脂肪 酸アシルーLーグルタミン酸ナトリウム、硬化ヤシ油脂肪酸グリセリル硫酸ナ トリウム、ジウンデシレノイルアミドエチルスルホコハク酸ナトリウム、ステ アリル硫酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸トリエタノール アミン、ステアリン酸ナトリウム、N-ステアロイルーLーグルタミン酸ナト リウム、ステアロイルーLーグルタミン酸ニナトリウム、ステアロイルメチル タウリンナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム、スルホコハク酸 ジオクチルナトリウム液、スルホコハク酸ポリオキシエチレンモノオレイルア ミドジナトリウム (2 E. O.) 液、スルホコハク酸ポリオキシエチレンラウロ

イルエタノールアミドニナトリウム (5 E.O.)、スルホコハク酸ラウリルニ ナトリウム、セチル硫酸ジエタノールアミド、セチル硫酸ナトリウム、石けん 用素地、セトステアリル硫酸ナトリウム、トリデシル硫酸トリエタノールアミ ン、パルミチン酸カリウム、パルミチン酸ナトリウム、パルミトイルメチルタ ウリンナトリウム、ヒマシ油脂肪酸ナトリウム液(30%)、ポリオキシエチレ ンアルキルエーテル硫酸アンモニウム (3 E. O.) 液、ポリオキシエチレンア ルキル (12, 13) エーテル硫酸ジエタノールアミン (3E. O.) 液、ポリ オキシエチレンアルキルエーテル硫酸トリエタノールアミン (3E.O.)液、 ポリオキシエチレンアルキル(11, 13, 15) エーテル硫酸トリエタノー ルアミン (1 E. O.)、ポリオキシエチレンアルキル (1 2, 1 3) エーテル 硫酸トリエタノールアミン (3E.O.)、ポリオキシエチレンアルキルエーテ ル硫酸ナトリウム (3 E.O.) 液、ポリオキシエチレンアルキル (11, 13, 15) エーテル硫酸ナトリウム (1E.O.)、ポリオキシエチレンアルキル (1 1~15) エーテル硫酸ナトリウム (3E.O.)、ポリオキシエチレンアルキ ル (12、13) エーテル硫酸ナトリウム (3E.O.)、ポリオキシエチレン アルキル (12~14) エーテル硫酸ナトリウム (3E. O.)、ポリオキシエ チレンアルキル (12~15) エーテル硫酸ナトリウム (3E.O.)、ポリオ キシエチレンアルキル(12~14)スルホコハク酸二ナトリウム(7E.O.)、 ポリオキシエチレンウンデシルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン オクチルフェニルエーテル硫酸ナトリウム液、ポリオキシエチレンオレイルエ ーテル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンスルホコハク酸ラウリル二ナト リウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオ キシエチレンペンタデシルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンミリ スチルエーテル硫酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレンミリスチルエ ーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンミリスチルエーテル硫酸ナトリウ ム (3E.O.)、ポリオキシエチレンラウリルエーテル酢酸ナトリウム (16 E. O.) 液、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸アンモニウム (2E. O.)、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン、ポリ

オキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ミリスチル硫酸ジエタノー ルアミン、ミリスチル硫酸ナトリウム、ミリスチン酸カリウム、Nーミリスト イルーLーグルタミン酸ナトリウム、ミリストイルメチルアミノ酢酸ナトリウ ム、ミリストイルメチルーβ-アラニンナトリウム液、ミリストイルメチルタ ウリンナトリウム、薬用石ケン、ヤシ油アルキル硫酸マグネシウム・トリエタ ノールアミン、Nーヤシ油脂肪酸アシルーLーグルタミン酸トリエタノールア ミン、N-ヤシ油脂肪酸アシルーLーグルタミン酸ナトリウム、ヤシ油脂肪酸 エチルエステルスルホン酸ナトリウム、ヤシ油脂肪酸カリウム、ヤシ油脂肪酸 カリウム液、N-ヤシ油脂肪酸・硬化牛脂脂肪酸アシルーL-グルタミン酸ナ トリウム、ヤシ油脂肪酸サルコシン、ヤシ油脂肪酸サルコシントリエタノール アミン、ヤシ油脂肪酸サルコシンナトリウム、ヤシ油脂肪酸トリエタノールア ミン、ヤシ油脂肪酸トリエタノールアミン液、ヤシ油脂肪酸ナトリウム、ヤシ 油脂肪メチルアラニンナトリウム、ヤシ油脂肪メチルアラニンナトリウム液、 ヤシ油脂肪酸メチルタウリンカリウム、ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウ ム、ラウリルアミノジプロピオン酸ナトリウム、ラウリルアミノジプロピオン 酸ナトリウム液 (30%)、ラウリルスルホ酢酸ナトリウム、ラウリルベンゼン スルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸、ラウリル硫酸アンモニウム、ラウリル 硫酸カリウム、ラウリル硫酸ジエタノールアミン、ラウリル硫酸トリエタノー ルアミン、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸マグネシウム、ラウリル硫 酸モノエタノールアミン、ラウリン酸カリウム、ラウリン酸トリエタノールア ミン、ラウリン酸トリエタノールアミン液、ラウリン酸ナトリウム、ラウリン 酸ミリスチン酸トリエタノールアミン、ラウロイルーLーグルタミン酸トリエ タノールアミン、NーラウロイルーLーグルタミン酸ナトリウム、ラウロイル サルコシン、ラウロイルサルコシンナカリウム、ラウロイルサルコシントリエ タノールアミン液、ラウロイルサルコシンナトリウム、ラウロイルメチルβー アラニンナトリウム液、ラウロイルメチルタウリンナトリウム、ラウロイルメ チルタウリンナトリウム液が挙げられる。

ノニオン系界面活性剤の具体例としては、エチレングリコール脂肪酸エチル

類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、プロピレングリコール脂肪酸 エステル類、ポリプロピレングリコール脂肪酸エステル類、グリコール脂肪酸 エステル類、トリメチロールプロパン脂肪酸エステル類、ペンタエリスリット 脂肪酸エステル類、グルコシド誘導体類、グリセリンアルキルエーテル脂肪酸 エステル類、トリメチロールプロパンオキシエチレンアルキルエーテル類、脂 肪酸アミド類、アルキロールアミド類、アルキルアミンオキシド類、ラノリン およびその誘導体類、ヒマシ油誘導体類、硬化ヒマシ油誘導体類、ステロール およびその誘導体類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエ チレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアミン類、ポ リオキシエチレン脂肪酸アミド類、ポリオキシエチレンアルキロールアミド類、 ポリオキシエチレンジエタノールアミン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレ ントリメチロールプロパン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンアルキルエ ーテル脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコー ル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、ポリオ キシエチレンポリオキシプロピレン多価アルコールエーテル類、グリセリン脂 肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレングリ セリン脂肪酸エステル類、ソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレン ソルビタン脂肪酸エステル類、ショ糖脂肪酸エステル類が挙げられる。

pH調整剤の具体例としては、塩酸、硫酸、リン酸、リン酸水素ニアンモニウム、リン酸水素ニナトリウム、リン酸水素ニカリウム、リン酸ニ水素アンモニウム、リン酸ニ水素ナトリウム、リン酸ニ水素カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、酢酸アンモニウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、クエン酸、クエン酸ナトリウム、クエン酸ニアンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、トリエタノールアミンが挙げられる。

防腐剤、防力ビ剤、防錆剤の具体例としては、安息香酸、安息香酸アルミニウム、安息香酸ナトリウム、イソプロピルメチルフェノール、エチルヘキサン

ジオール、塩化リゾチーム、塩酸クロルヘキシジン、オクチルフェノキシエタ ノール、オルトフェニルフェノール、過ホウ酸ナトリウム、感光素101号、 感光素201号、感光素301号、感光素401号、グルコン酸クロルヘキシ ジン液、クレゾール、クロラミンT、クロルキシレノール、クロルクレゾール、 クロルフェネシン、クロルヘキシジン、クロロブタノール、酢酸レゾルシン、 サリチル酸、サリチル酸ナトリウム、臭化ドミフェン、ジンクピリチオン、ジ ンクピリチオン液、ソルビン酸、サオルビン酸カリウム、チアントール、チオ キソロン、チモール、チラム、デヒドロ酢酸、デヒドロ酢酸ナトリウム、トリ クロロカルバニリド、トリクロロヒドロキシジフェニルエーテル、パラオキシ 安息香酸イソブチル、パラオキシ安息香酸イソプロピル、パラオキシ安息香酸 エチル、パラオキシ安息香酸ブチル、パラオキシ安息香酸プロピル、パラオキ シ安息香酸ベンジル、パラオキシ安息香酸メチル、パラオキシ安息香酸メチル ナトリウム、パラクロルフェノール、パラフェノールスルホン酸ナトリウム(二 水和物)、ハロカルバン、フェノキシエタノール、フェノール、ヘキサクロロフ ァン、モノニトログアヤコール、モノニトログアヤコールナトリウム、ヨウ化 パラジメチルアミノスチリルヘプチルメチルリアゾリニウム、ラウリルトリメ チルアンモニウムトリクロロフェノキサイド、硫酸オキシキノリン、リン酸オ キシキノリン、レゾルシンが挙げられる。

このような本発明の化粧料原料は、次のような各種原料に添加混合することにより、皮膚に対する適合性が良好であり、かつ、優れた潤いや滑らかさを付与し得る皮膚用化粧料が得られる。皮膚用化粧料の各種原料としては、前述のアニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、pH調整剤、防腐剤、防力ビ剤、防錆剤などの他に、アボガド油、アルモンド油、オリーブ油、カカオ脂、ゴマ油、小麦胚芽油、サフラワー油、シアバター、タートル油、椿油、パーシック油、ヒマシ油、ブドウ油、マカデミアナッツ油、ミンク油、卵黄油、モクロウ、ヤシ油、ローズヒップ油、硬化油等の油脂;オレンジラフィー油、カルナウバロウ、キャンデリラロウ、鯨ロウ、ホホバ油、モンタンロウ、ミツロウ、ラノリン等のロウ類:流動パラフィン、ワセリン、パラフィン、セレシン、マ



イクロクリスタリンワックス、スクワラン等の炭化水素;ラウリン酸、ミリス チン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘニン酸、ウンデシレ ン酸、オキシステアリン酸、リノール酸、ラノリン酸、合成脂肪酸等の高級脂 肪酸:エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ラウリルアルコール、セ チルアルコール、セトステアリルアルコール、ステアリルアルコール、オレイ ルアルコール、ベヘニルアルコール、ラノリンアルコール、水素添加ラノリン アルコール、ヘキシルデカノール、オクチルドデカノール、イソステアリルア ルコール等のアルコール: コレステロール、ジヒドロコレステロール、フィト ステロール等のステロール:リノール酸エチル、ミリスチン酸イソプロピル、 ラノリン脂肪酸イソプロピル、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸ミリスチル、 ミリスチン酸セチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、オレイン酸デシル、オ レイン酸オクチルドデシル、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、イソオクタ ン酸セチル、パルミチン酸セチル、トリミリスチン酸グリセリン、トリ(カプ リル・カプリン酸) グリセリン、ジオレイン酸プロピレングリコール、トリイ ソステアリン酸グリセリン、トリイソオクタン酸グリセリン、乳酸セチル、乳 酸ミリスチル、リンゴ酸ジイソステアリル等の脂肪酸エステル:グリセリン、 プロピレングリコール、1.3ーブチレングリコール、ポリエチレングリコー ル、 d, 1-ピロリドンカルボン酸ナトリウム、乳酸ナトリウム、ソルビトー ル、ヒアルロン酸ナトリウム等の保湿剤;カチオン界面活性剤;ベタイン型、 アミノ酸型、イミダゾリン型、レシチン等の両性界面活性剤;酸化鉄等の有色 顔料、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ジリコニウム等の白色顔料、マイカ、タル ク、セリサイト等の体質顔料等の顔料:ジメチルポリシロキサン、メチルフェ ニルポリシロキサン、オクタメチルテトラシクロシロキサン、デカメチルシク ロペンタシロキサン、ポリエーテル変性シリコーンオイル、アミノ変性シリコ ーンオイル等のシリコーンオイル;精製水;カラギーナン、アルギン酸、アラ ビアゴム、トラガント、ペクチン、デンプン、キサンタンガム、ポリビニルア ルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ソーダ、ポリエチレングリ コール等の増粘剤、シリコーン・アクリル共重合体、シリコーンレジンやアク

リルポリマー等の皮膜形成剤、さらには、紫外線吸収剤、抗菌剤、坑炎症剤、 制汗剤、香料、酸化防止剤、噴射剤が例示される。尚、皮膚用化粧料として具体 的には、ハンドクリーム、スキンクリーム、ファンデーション、アイシャドウ、 洗顔料、ボディーシャンプーが挙げられる。

また、本発明の化粧料原料を毛髪用化粧料に使用する場合には、前述のアニ オン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、pH調整剤や防腐剤、防カビ剤、 防錆剤などの他に、皮膜形成剤、凍結防止剤、油分、乳化剤、湿潤剤、ふけ止 め剤、酸化防止剤、キレート剤、紫外線吸収剤、香料、着色料といった各種原 料を配合することによって、毛髪への付着性が良好であり、かつ、優れた潤い や滑らかさを付与し得る毛髪用化粧料を得ることができる。皮膜形成剤として 具体的には、(メタ)アクリル系ラジカル重合性モノマーの重合体やシリコーン 系化合物との共重合体、ポリ (N-アシルアルキレンイミン)、ポリ (N-メチ ルピロリドン)、フッ素基含有有機基やアミノ基で変性したシリコーンレジンや 無官能性のシリコーンレジンが例示される。凍結防止剤は特に限定されないが、 一般的には、エタノール、イソプロピルアルコール、1、3 ーブチレングリコー ル、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンが挙げられる。 油分としては、通常化粧料に用いられるものが使用できる。代表的な例として、 マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、ゲイろう、ビーズワッ クス、ジャパンワックス、ショ糖ワックス等のワックス類またはそれらの混合 物、流動パラフィン、αーオレフィンオリゴマー、スクワラン、スクワレン等 の炭化水素油またはこれらの混合物、セタノール、ステアリルアルコール、イ ソステアリルアルコール、硬化ヒマシ脂誘導アルコール、ベヘニルアルコール、 ラノリンアルコール等の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和の非置換 もしくはヒドロキシ置換高級アルコールまたはこれらの混合物、パルミチン酸、 ミリスチン酸、オレイン酸、ステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸、イソス テアリン酸、ベヘニア酸、ヒマシ油脂肪酸、ヤシ油脂肪酸、牛脂脂肪酸等の直 鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和の非置換もしくはヒドロキシ置換高 級脂肪酸またはこれらの混合物、オリーブ油、ヤシ油、なたね油、パーム油、

パーム核油、ヒマシ油、硬化ヒマシ油、落花生油、牛脂、水添牛脂、ホホバ油、 硬化ホホバ油、モノステアリン酸グリセリド、モノオレイシ酸グリセリド、ジ パルミチン酸グリセリド、トリミリスチン酸グリセリド、オレイルオレート、 イソステアリルイソステアレート、パルミチルベヘネート、イソプロピルパル ミテート、ステアリルアセテート、ジヒドロキシステアリン酸エステル等のエ ステル、直鎖状、分枝状または環状の低分子量シリコーンオイル、アミノ変性 シリコーンオイル、脂肪酸変性シリコーンオイル、アルコール変性シリコーン オイル、ポリエーテル変性シリコーンオイル、リン酸(塩)基含有シリコーンオイ ル、硫酸(塩)基含有シリコーンオイル、フッ素変性アルキル基含有シリコーンオ イル、アルキル変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル等のシ リコーンオイル、高分子量シリコーン、溶剤に可溶で、室温で液状や生ゴム状、 または熱可塑性を有するシリコーンレジンまたはこれらの混合物が挙げられる。 これらのシリコーンは乳液状であることが好ましく、乳化剤としては、例えば、 グリセリンモノステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチ レンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリン酸エステルおよびポリオ キシエチレンソルビタンモノラウレートのような、従来一般的に使用されてい るものが挙げられる。湿潤剤としては、ヘキシレングリコール、ポリエチレン・ グリコール 600 、ピログルタミン酸ソーダ、グリセリンが挙げられる。 ふけ止 め剤としては、イオウ、硫化セレン、ジンクピリジウムー1ーチオールーNー オキサイド、サリチル酸、2、4、4ートリクロロー2'ーヒドロキシジフェニル エーテル、1-ヒドロキシー2-ピリドン化合物が例示される。酸化防止剤と しては、BHA、BHT、γーオリザノールが挙げられる。キレート剤としては、 エチレンジアミン4酢酸、クエン酸、エタン-1-ヒドロキシ-1、1 ージホス ホニックアシッドおよびその塩が例示される。紫外線吸収剤としては、2-ヒ ドロキシー4ーメトキシベンゾフェノンに代表されるベンゾフェノン誘導体、 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルーフェニル)ーベンゾトリアゾールに 代表されるベンゾトリアゾール誘導体、桂皮酸エステル等が例示される。 さら には、グリセリン、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3

ーブチレングリコール等の多価アルコール、モノアルキルトリメチルアンモニ ウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩等の4級アンモニウム塩が好まし く、具体的には、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ベヘニルトリ メチルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、塩化ジベヘニ ルジメチルアンモニウム等の陽イオン性界面活性剤、あるいは、両性界面活性 剤、スクワレン、ラノリン、パーフルオロポリエーテル、カチオン性ポリマー 等の感触向上剤、プロピレングリコール、グリセリン、ソルビトール等の保湿 剤、メチルセルロース、カルボキシビニルポリマー、ヒドロキシエチルセルロ ース、ポリオキシエチレングリコールジステアレート、エタノール等の粘度調 整剤、パール化剤、香料、色素、染料、噴射剤、ビタミン、養毛料、ホルモン などの薬剤、トリクロサン、トリクロロカルバン等の殺菌剤、グリチルリチン 酸カリウム、酢酸トコフェロール等の抗炎症剤、ジンクピリチオン、オクトピ ロックス等の抗フケ剤、メチルパラベン、ブチルパラベン等の防腐剤、噴霧剤、 その他 Encyclopedia of Shampoo Ingredients (Micelle press、1985) に収載さ れている成分が挙げられる。尚、毛髪用化粧料として具体的には、シャンプー、 ヘアリンス、ヘアコンディショナー、ヘアトリートメント、セットローション、 ブロースタイリング剤、ヘアスプレー、泡状スタイリング剤、ジェル状スタイ リング剤、ヘアリキッド、ヘアトニック、ヘアクリーム、育毛剤、養毛剤、染 毛剤が挙げられる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。実施例中、「部」は「重量部」を表し、「%」は「重量%」を表す。また、ポリオルガノシロキサンエマルジョンの物性値および安定性は以下の方法により評価した。

〇エマルジョン粒子の平均粒子径

COULTER ELECTRONICS社(米国) 製の [COULTER M ODEL N4] を用いて測定した。

○ポリオルガノシロキサンの数平均分子量

ポリオルガノシロキサンエマルジョンにアルコールを添加して完全に分離させ、ポリオルガノシロキサン分を溶剤に溶解し、GPC分析装置(株式会社島 津製作所製;S-8120)にてポリスチレン換算による数平均分子量を測定 した。

〇不揮発分

ポリオルガノシロキサンエマルジョン約2gをアルミ平底皿に取り、精密天秤にてその重量を秤量した。次いでこれを、105℃の熱風循環式オープンにて2時間加熱処理して揮発成分を飛散させた後の重量を秤量し、加熱処理前後の重量差を揮発成分の重量とした。これらの測定値から、次式にて不揮発分%を算出した。

不揮発分%= (エマルジ・ョンの重量-揮発成分の重量/エマルジ・ョンの重量) × 100 ○安定性

得られたポリオルガノシロキサンエマルジョンの原液および10%希釈液を作製し、100ccのガラスビンにそれぞれ各50cc入れて密栓した。このガラス瓶を、12時間毎に0~50℃までの温度サイクルを行えるように設定した環境試験器中に30日間放置して、30日経過後の外観変化と表面油分の有無を測定した。評価結果は、次のように表した。

<外観変化>

○:均一で変化は認められなかった。

〇:上部に若干のクリーミングが認められた。

 Δ : クリーミングが認められた。

×:2層に分離した。

<表面油分>

〇:全く認めらなかった。

△:僅かに油分が認められた。

×:表面全体に油分が認められた。

[実施例1]

N-ラウロイルメチルタウリンナトリウム20部およびイオン交換水450部の混合液中に、オクタメチルシクロテトラシロキサン399.9部およびヘキサメチルジシロキサン0.1部を均一に混合した後、高圧ホモジナイザーにより40MPaの圧力で2回処理して均一なエマルジョンを得た。次いでこのエマルジョンを、コンデンサー、窒素導入口および攪拌機を備えたセパラブルフラスコに移して攪拌混合しながらこれに3.5%塩酸水溶液60部を加えた後、85℃に加熱昇温して6時間保持し、さらに40℃で8時間保持して乳化重合を行った。乳化重合後、エマルジョンのpHが7になるように5%水酸化ナトリウム水溶液を加えて、ポリジメチルシロキサンエマルジョンを調製した。これをサンプルA-1とし、物性値および安定性を測定した。その結果を表1に示した。

[実施例2]

N-ラウロイルメチルタウリンナトリウム20部およびイオン交換水450 部の混合液中に、オクタメチルシクロテトラシロキサン400部を均一に混合した後、高圧ホモジナイザーを用いて圧力40MPaで2回通過させて、均一なエマルジョンを得た。次いでこのエマルジョンを、コンデンサー、窒素導入口および攪拌機を備えたセパラブルフラスコに移して攪拌混合しながらこれに3.5%塩酸水溶液100部を加えた後、85℃に加熱昇温して4時間保持し、さらに20℃で5時間保持して乳化重合を行った。乳化重合後、エマルジョンのpHが7になるように5%水酸化ナトリウム水溶液を加えて、ポリジメチルシロキサンエマルジョンを調製した。これをサンプルA-2とし、物性値および安定性を測定した。その結果を表1に示した。

[実施例3]

Nーラウロイルメチルタウリンナトリウム20部およびイオン交換水450 部の混合液中に、オクタメチルシクロテトラシロキサン400部を均一に混合 した後、高圧ホモジナイザーを用いて圧力40MPaで2回通過させて、均一 なエマルジョンを得た。次いでこのエマルジョンを、コンデンサー、窒素導入 口および攪拌機を備えたセパラブルフラスコに移して攪拌混合しながらこれに 3.5%塩酸水溶液100部を加えた後、85℃に加熱昇温して4時間保持し、 さらに5℃で14時間保持して乳化重合を行った。乳化重合後、エマルジョン のpHが7になるように5%水酸化ナトリウム水溶液を加えて、ポリジメチル シロキサンエマルジョンを調製した。これをサンプルA-3とし、物性値およ び安定性を測定した。その結果を表1に示した。

[実施例4]

Nーラウロイルメチルタウリンナトリウム25部およびイオン交換水450部の混合液中に、デカメチルシクロペンタシロキサン395部を均一に混合した後、高圧ホモジナイザーを用いて圧力40MPaで2回通過させて、均一なエマルジョンを得た。次いでこのエマルジョンを、コンデンサー、窒素導入口および攪拌機を備えたセパラブルフラスコに移して攪拌混合しながらこれに3.5%塩酸水溶液100部を加えた後、85℃に加熱昇温して4時間保持し、さらに25℃で3時間保持してから、γーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン5部をゆっくり加えて25℃で2時間保持して乳化重合を行った。乳化重合後、エマルジョンのpHが7になるように5%炭酸ナトリウム水溶液を加えて、ポリオルガノシロキサンエマルジョンを調製した。これをサンプルA-4とし、物性値および安定性を測定した。その結果を表1に示した。

[比較例1]

分子量74,400の分子末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン400部、ポリオキシエチレン(4)ラウリルエーテル20部、ポリオキシエチレン(20)セチルエーテル20部およびイオン交換水40部の混合液を真空乳化機[特殊機化工業(株)製]を用いて乳化した後、イオン交換水520部を加えてシリコーンエマルジョンを調製した。これをサンプルB-1とし、物性値および安定性を測定した。その結果を表2に示した。

[比較例2]

テトラデセンスルホン酸ナトリウム 7 5%とヒドロキシテトラデカンスルホン酸ナトリウム 2 5%の混合物であるアニオン系界面活性剤 2 0部およびイオン交換水 4 5 0部の混合液中に、オクタメチルシクロテトラシロキサン 4 0 0

部を均一に混合した後、高圧ホモジナイザーを用いて圧力40MPaで2回通過させて、均一なエマルジョンを得た。次いでこのエマルジョンを、コンデンサー、窒素導入口および攪拌機を備えたセパラブルフラスコに移して攪拌混合しながらこれに3.5%塩酸水溶液100部を加えた後、85℃に加熱昇温して3時間保持し、さらに5℃で14時間保持して乳化重合を行った。乳化重合後、エマルジョンのpHが7になるように5%水酸化ナトリウム水溶液を加えて、シリコーンエマルジョンを調製した。これをサンプルB-2とし、物性値および安定性を測定した。その結果を表2に示した。

「比較例3]

ドデシルベンゼンスルホン酸 2 5 部およびイオン交換水 4 5 0 部の混合液中に、デカメチルシクロペンタシロキサン 3 9 5 部を均一に混合した後、高圧ホモジナイザーを用いて圧力 4 0 M P a で 2 回通過させて、均一なエマルジョンを得た。次いでこのエマルジョンを、コンデンサー、窒素導入口および攪拌機を備えたセパラブルフラスコに移して攪拌混合しながらこれに 3.5%塩酸水溶液 1 0 0 部を加えた後、8 5 $^{\circ}$ に加熱昇温して 4 時間保持し、さらに 2 5 $^{\circ}$ で 3 時間保持してから、 γ ーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン 5 部をゆっくり加えて 2 5 $^{\circ}$ でで 2 時間保持して乳化重合を行った。乳化重合後、エマルジョンの $^{\circ}$ 日が 7 になるように 5 $^{\circ}$ 炭酸ナトリウム水溶液を加えて、シリコーンエマルジョンを調製した。これをサンプルB $^{\circ}$ 3 とし、物性値および安定性を測定した。その結果を表 2 に示した。

[表1]

サンプル No.	実施例			
項目	A-1	A-2	A-3	A-4
外観	乳白色	乳白色	乳白色	乳白色
	均一液体	均一液体	均一液体	均一液体
平均粒子径(μm)	0. 18	0. 18	0. 18	0. 18
不揮発分%	39. 2	39. 0	38. 9	39. 2
ポリシロキサン分子量	73, 600	102, 000	148, 000	152, 000
安定性				
原液				
外観変化	0	0	0	©
表面油分	0	0	0.	0
10%希釈液				
外観変化	©	· ©	©	©
表面油分	0	0	0	0

[表2]

11.5 2.11 Mg		LL \$4 (D)	
サンプル No.		比較例	
項目	B-1	B-2	B-3
外観	乳白色	乳白色	乳白色
	均一液体	均一液体	均一液体
平均粒子径(µ m)	0.18	0. 18	0.18
不揮発分%	. 44.0	39. 2	39. 0
ポリシロキサン分子量	74, 400	150, 000	151,000
安定性			
原液		. '	
外観変化	Δ	©	©
表面油分	×	Δ	Δ
10%希釈液		·	
外観変化	Δ	0	0
表面油分	×	Δ	Δ

[実施例5]

実施例 $1 \sim 3$ で調製したサンプル $A-1 \sim A-3$ を用いて、表 3 に示した組成の毛髪用シャンプー組成物 $A-5 \sim A-7$ を調製した。この毛髪用シャンプー組成物の安定性および特性について、以下の方法に従って評価した。その結果を表 3 に示した。

〇安定性

調製直後および50℃にて1ヶ月間保存後のシャンプー組成物の安定性を評価した。評価結果は、次のようにして表した。

◎:均一で変化は認められなかった。

〇:上部に若干のクリーミングが認められた。

 $\Delta:$ クリーミングが認められた。

×:2層に分離した。

〇毛髪の感触

く毛髪の前処理>

長さ20cmの毛髪束5gを2.5重量%ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム水溶液にて洗浄後、流水ですすぎ、25℃の条件下で12時間以上乾燥した。

<シャンプー処理毛髪>

前記のように前処理した毛髪を、シャンプー組成物1gで1分間処理した後、 流水で1分間すすいで水切りした。その後、引掛かりがなくなるまでブラッシ ングした後、25℃の条件下で12時間乾燥した。これを5回繰り返した後の 毛髪の感触を5人のパネラーで評価した。

○毛髪のすべり感

<毛髪の前処理>

長さ20cmの毛髪束5gを2.5重量%ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム水溶液にて洗浄後、流水ですすぎ、25℃の条件下で12時間以上乾燥した。

<シャンプー処理毛髪>

前記のように前処理した毛髪を、シャンプー組成物1gで1分間処理した後、 流水で1分間すすいで水切りした。その後、引掛かりがなくなるまでブラッシ ングした後、25℃の条件下で12時間乾燥した。これを繰り返し5回行った。 <すべり感評価>

摩擦感テスター [カトーテック株式会社製; KES-SE] の試料台に、前記の方法によりシャンプー処理じた毛髪束を置いて両端を固定し、加重25gの摩擦子をセットした後、0.5mm/secのスピードで滑らせ、MIU(平均摩擦係数)とMMD(平均摩擦係数の変動)を測定した。次式の計算式により「滑りやすさ向上率」と「なめらかさ向上率」を算出した。

滑りやすさ向上率 (%) =
$$\frac{A-B}{A}$$
 ×100

A:シリコーン未添加のシャンプー組成物による処理毛髪のMIU

B:シリコーン配合シャンプー組成物による処理毛髪のMIU

なめらかさ向上率 (%) =
$$\frac{C-D}{C}$$
 ×100

C:シリコーン未添加のシャンプー組成物による処理毛髪のMMD

D:シリコーン配合シャンプー組成物による処理毛髪のMMD

[比較例5]

比較として、比較例1および2で調製したサンプルB-1, B-2を用いて調製した毛髪シャンプー組成物B-4, B-5についても、実施例5と同様にして安定性および特性を評価した。その結果を表3に併記した。

[表3]

シャンプー組成物 No.		実施例			比較例		
			A-5	'A 6	A-7	B-4	B-5
	Nーラウロ	イルメチルタウリン	25. 0	25. 0	25. 0	25. 0	25. 0
	ナトリウム (25%水溶液)						
	ラウロイル	サルコシンナトリウム	. 6.0	6. 0	6. 0	6.0	6.0
	ラウリルジ	メチルベタイン	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	(25%水	(溶液)					
	ヤシ油脂肪	酸ジエタノールアミド	4. 0	4. 0	4. 0	4.0	4.0
組成	プロピレン	グリコール	5. 0	5.0	5. 0	5. 0	5. 0
(%)	フェノキシ	エタノール	1.0	1. 0	1.0	1.0	1.0
	塩化 0-[2-	ヒト・ロキシー3ー(トリメチルアンモニオ)	0. 5	0.5	0. 5	0. 5	0. 5
	プロビル〕 ヒl	ト・ロキシエチルセルロース					
	サンプル	A-1	10. 0	_	-	-	
	サンプル A-2			10.,0	<u> </u>	· _	_
	サンプル	A-3	-		10. 0		-
	サンプル	B-1	-	_	<u></u>	10.0	
<u> </u>	サンプル	B-2	-		_	-	10.0
	イオン交換	1水	38. 5	38. 5	38. 5	38. 5	38. 5
,	安定性	調製直後	0	0	0	0	0
'		50℃×1ヶ月後	, ©	<u></u>	0	Δ.	0
結果	感触評価		滑らかで	滑らかで	滑らかで	滑らかさ	滑らかさ
			さらさら	さらさら	さらさら	不十分	若干不足
			感良好	感良好	感良好	きしみ感	僅かに
						あり	きしみ感
							あり
	滑りやすさ	向上率(%)	20. 9	21.0	21. 1	12. 3	18.7
	なめらかさ向上率(%)		11.0	11.4	12. 3	8. 0	9. 3

[実施例6]

Nーラウロイルメチルタウリンナトリウム 10 部およびイオン交換水 390 部の混合液中に、分子量 3000 の α 、 ω ージヒドロキシポリジメチルシロキサン(重合度 40) 500 部を均一に混合した後、高圧ホモジナイザーを用いて圧力 40 MP α で 2 回通過させて、均一なエマルジョンを得た。次いでこのエマルジョンを、コンデンサー、窒素導入口および攪拌機を備えたセパラブルフラスコに移して攪拌混合しながらこれに 7% 塩酸水溶液 50 部を加えた後、25 \mathbb{C} で 24 時間保持して乳化重合を行った。乳化重合後、エマルジョンの p Hが 7 になるように 5% 炭酸ナトリウム水溶液を加えて、ポリジメチルシロキサンエマルジョンを調製した。このポリジメチルシロキサンエマルジョンは、平均粒子径が 0.48μ mであり、ポリジメチルシロキサンの数平均分子量が 148,000 であった。これをサンプルA -8 とした。

[実施例7]

Nーラウロイルメチルタウリンナトリウム10部およびイオン交換水390部の混合液中に、分子量3000のα, ωージヒドロキシポリジメチルシロキサン(重合度40)499部を均一に混合した後、高圧ホモジナイザーを用いて圧力40MPaで2回通過させて、均一なエマルジョンを得た。次いでこのエマルジョンを、窒素導入口および攪拌機を備えたセパラブルフラスコに移して攪拌混合しながらこれに7%塩酸水溶液50部を加えた後、25℃で12時間保持し、メチルトリエトキシシラン1部をゆっくり加えてさらに25℃で12時間保持して乳化重合を行った。乳化重合後、エマルジョンのpHが7になるように5%炭酸ナトリウム水溶液を加えて、ポリオルガノシロキサンエマルジョンを調製した。このポリオルガノシロキサンエマルジョンを調製した。このポリオルガノシロキサンエマルジョンは、平均粒子径が0.52μmであり、ポリオルガノシロキサンの数平均分子量が152,000であった。これをサンプルA-9とした。

[比較例6]

テトラデセンスルホン酸ナトリウム 7 5 % とヒドロキシテトラデカンスルホン酸ナトリウム 2 5 % の混合物であるアニオン系界面活性剤 1 0 部およびイオ

ン交換水390部の混合液中に、分子量3000のα, ωージヒドロキシポリジメチルシロキサン500部を均一に混合した後、高圧ホモジナイザーを用いて圧力40MPaで2回通過させて均一なエマルジョンを得た。次いでこのエマルジョンを、窒素導入口および攪拌機を備えたセパラブルフラスコに移して攪拌混合しながらこれに7%塩酸水溶液50部を加えた後、25℃で24時間保持して乳化重合を行った。乳化重合後、エマルジョンのpHが7になるように5%炭酸ナトリウム水溶液を加えて、ポリジメチルシロキサンエマルジョンを調製した。このポリジメチルシロキサンエマルジョンは、平均粒子径が0.50μmであり、ポリジメチルシロキサンロキサンエマルジョンは、平均粒子径が0.50μmであり、ポリジメチルシロキサンの数平均分子量が146,000であった。これをサンプルB−6とした。

「比較例7]

ドデシルベンゼンスルホン酸10部およびイオン交換水390部の混合液中に、分子量3000のα, ωージヒドロキシポリジメチルシロキサン499部を均一に混合した後、高圧ホモジナイザーを用いて圧力40MPaで2回通過させて、均一なエマルジョンを得た。次いでこのエマルジョンを、窒素導入口および攪拌機を備えたセパラブルフラスコに移して攪拌混合しながらこれに7%塩酸水溶液50部を加えた後、25℃で12時間保持し、メチルトリエトキシシラン1部をゆっくり加えてさらに25℃で12時間保持して乳化重合を行った。乳化重合後、エマルジョンのpHが7になるように5%炭酸ナトリウム水溶液を加えて、ポリオルガノシロキサンエマルジョンを調製した。このポリオルガノシロキサンエマルジョンは、平均粒子径が0.52μmであり、ポリオルガノシロキサンエマルジョンは、平均粒子径が0.52μmであり、ポリオルガノシロキサンの数平均分子量が155,000であった。これをサンプルB-7とした。

「実施例8]

実施例6および7で調製したサンプルA-8, A-9を用いて、表4に示した組成の皮膚用シャンプー組成物A-10, A-11を調製した。この皮膚用シャンプー組成物について、実施例5と同様にして安定性を測定した。また、次の方法に従って皮膚を洗浄した後の感触をパネラー5人によって評価した。

その結果を表4に示した。

○皮膚の感触

皮膚用シャンプー組成物で腕部を30秒間洗浄した後、流水で洗い流した。
次いで乾いたタオルで水分をよく拭き取り、乾燥した後の感触を評価した。

[比較例8]

比較例 6 および 7 で調製したサンプルB -6 , B -7 を用いて、実施例 8 と同様にして皮膚用シャンプー組成物 B-8 , B-9 を調製し、その安定性および感触評価を行った。その結果を表 4 に示した。

[表4]

	皮膚用シャンプー組成物 No.		実施例		比較例	
			A-10	A-11	B-8	B-9
	ラウロイ	ルサルコシンナトリ	15. 0	15. 0	15.0	15. 0
	ウム (3	0%水溶液)				
	スルホコ	ハク酸ラウリル2ナ	15. 0	15. 0	15. 0	15. 0
組成%	トリウム	(27%水溶液)				
•	サンプル	A-8	10. 0	-	-	-
	サンプル	A-9	_	10. 0		_
ţ	サンプル B-6				10. 0	÷
·	サンプル	B-7		-	-	10.0
	イオン交	· 換水	60. 0	60. 0	60. 0	60. 0
	安定性	調製直後	0	. @	0	0
結果		50℃×1ヶ月後	0	0	0	0
	感触評価		滑らかで	滑らかで	滑らかさ	滑らかさ
			しっとり	しっとり	若干不足	若干不足
			感良好	感良好	僅かに	僅かに
					かさかさ	かさかさ
					感あり	感あり

産業上の利用可能性

以上のような本発明のポリオルガノシロキサンエマルジョンは、保存安定性ならびに各種化粧料への配合安定性に優れるので、各種化粧料に添加されるシリコーン成分として有用である。即ち、本発明のポリオルガノシロキサンエマルジョンは化粧料そのものではなく、他の成分に配合して使用される化粧料原料として好適である。

また、本発明の化粧料原料は、皮膚や毛髪への適合性に優れるとともに潤い や滑らかさ等に優れた化粧機能性を有するので、皮膚用化粧料や毛髪用化粧料 に好適である。

請求の範囲

- 1. (A) ポリオルガノシロキサン、(B) N-アシルアルキルタウリンおよび /またはその塩、(C) 水からなり、エマルジョン粒子の平均粒子径が 0. 15 μm以上であることを特徴とするポリオルガノシロキサンエマルジョン。
- 2. (A) 成分がジメチルポリシロキサンである、請求の範囲第1項記載のポリオルガノシロキサンエマルジョン。
- 3. (A) 成分の数平均分子量が、1,000以上1,000,000以下である、 請求の範囲第1項記載のポリオルガノシロキサンエマルジョン。
- 4. (B) 成分が、一般式(I):

(式中、 R^7 および R^8 は置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、Mは、水素原子、アルカリ金属、アンモニウムまたはトリエタノールアンモニウムである。)で表される化合物である、請求の範囲第1項記載のポリオルガノシロキサンエマルジョン。

- 5. (B) 成分が、Nーラウロイルメチルタウリンナトリウム、Nーミリストイルメチルタウリンナトリウム、Nーオレオイルメチルタウリンナトリウム、Nーステアロイルメチルタウリンナトリウム、Nーヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム、Nーヤシ油脂肪酸メチルタウリンカリウム、Nーヤシ油脂肪酸メチルタウリンカリウム、Nーヤシ油脂肪酸メチルタウリンカリウム、Nーステアロイルメチルタウリンカリウム、Nーセチロイルメチルタウリンカリウムおよびこれらの未中和物から選択される化合物である、請求の範囲第1項記載のポリオルガノシロキサンエマルジョン。
- 6. (A) 成分100重量部に対して(B) 成分を1~300重量部、(C) 成分を10~2000重量部配合してなる、請求の範囲第1項記載のポリオルガノシロキサンエマルジョン。

- 7. 乳化重合によって得られる、請求の範囲第1項記載のポリオルガノシロキサンエマルジョン。
- 8.酸触媒を用いて乳化重合してなる、請求の範囲第7項記載のポリオルガノシロキサンエマルジョン。
- 9. (a) (A) 成分より低分子量のポリオルガノシロキサンを (B) Nーアシルアルキルタウリンおよび/またはその塩の存在下に水中で乳化重合することを特徴とする、請求の範囲第1項記載のポリオルガノシロキサンエマルジョンの製造方法。
- 10. (a) (A) 成分より低分子量のポリオルガノシロキサンを (B) N-アシルアルキルタウリン塩の存在下に水中に乳化した後、酸触媒を加えて乳化重合してなる、請求の範囲第9項記載のポリオルガノシロキサンエマルジョンの製造方法。
- 11. (a) 成分が、環状ポリオルガノシロキサンまたは環状ポリオルガノシロキサンと直鎖状ポリジオルガノシロキサンの混合物である、請求の範囲第9項記載のポリオルガノシロキサンエマルジョンの製造方法。
- 12.(a)成分が、両末端シラノール基封鎖ポリジオルガノシロキサンである、 請求の範囲第9項記載のポリオルガノシロキサンエマルジョンの製造方法。
- 13. (a) 成分に加水分解性オルガノシランを添加してこれらを乳化共重合してなる、請求の範囲第9項記載のポリオルガノシロキサンエマルジョンの製造方法。
 - 14. 請求の範囲第1~13項のいずれか1項に記載のポリオルガノシロキサンエマルジョンからなることを特徴とする化粧料原料。
- 15. 化粧料が毛髪用化粧料である請求の範囲第14項記載の化粧料原料。
 - 16. 化粧料が皮膚用化粧料である請求の範囲第14項記載の化粧料原料。



A OT A O	OLE CAMION OF OVER THOSE A CAMINED					
	CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C08L83/04, A61K7/00, A61K7/06, C08G77/06, A61K7/075, A61K7/48					
According	According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
	OS SEARCHED					
	Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C08G77/00-62, A61K7/00-50, C08L83/00-16					
Documental	tion searched other than minimum documentation to th	e extent that such documents are included	in the fields searched			
Jitsı Koka:	uyo Shinan Koho 1926-1996 i Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koh Toroku Jitsuyo Shinan Koh	o 1996–2002 o 1994–2002			
	lata base consulted during the international search (nam ONLINE, WPI/L	ne of data base and, where practicable, sea	rch terms used)			
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category*	Citation of document, with indication, where a	ppropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.			
A	JP 3-17006 A (Gakken Co., Lt 25 January, 1991 (25.01.91), Claims 1 to 4 (Family: none)	td.),	1–16			
A	JP 4-227932 A (Dow Corning 0 18 August, 1992 (18.08.92), Claim 1; Par. No. [0028] & EP 459500 A2	Corp.),	1-16			
A	1–16					
× Furthe	er documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.				
	categories of cited documents:	"T" later document published after the inte	mational filing date or			
"A" docume	ent defining the general state of the art which is not	priority date and not in conflict with th	e application but cited to			
"E" earlier o	red to be of particular relevance document but published on or after the international filing	"X" understand the principle or theory under "X" document of particular relevance; the c	claimed invention cannot be			
	ent which may throw doubts on priority claim(s) or which is	considered novel or cannot be considered step when the document is taken alone				
special	establish the publication date of another citation or other reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the considered to involve an inventive step	when the document is			
"O" docume means	ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or other	combined with one or more other such combination being obvious to a person				
"P" docume	ent published prior to the international filing date but later priority date claimed	"&" document member of the same patent f				
	ctual completion of the international search	Date of mailing of the international search				
25 ປາ	25 June, 2002 (25.06.02) 09 July, 2002 (09.07.02)					
Name and ma	ailing address of the ISA/	Authorized officer				
	nese Patent Office	·				
Facsimile No	;	Telephone No.				

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)



International application No.
PCT/JP02/02346

C (Continua	tion). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	JP 2002-20490 A (GE Toshiba Silicones Co., Ltd.), 23 January, 2002 (23.01.02), Claims 1 to 5; Par. No. [0037] (Family: none)	1-16
P,A	EP 1151743 A2 (Kao Corp.), 07 November, 2001 (07.11.01), Claims 1 to 6; inventive examples 5, 8; comparative example 2 & JP 2002-12517 A & JP 2002-87931 A & US 2001/0053376 A1	1-16
P,A	JP 2001-157835 A (Kao Corp.), 12 June, 2001 (12.06.01), Claims 1 to 3; comparative example 1 (Family: none)	1-16
	·	

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)



		<u>_ L </u>		
A. 発明の原	属する分野の分類(国際特許分類(IPC))			
Int. Cl7	C08L 83/04, A61 C08G 77/06, A61	K 7/00, A61K K 7/075, A61K	7/06, 7/48,	
B. 調査を行	ーーーーー 行った分野			
	最小限資料(国際特許分類(IPC))			
Int. Cl7	C08G $77/00-62$, C08L $83/00-16$,	A61K 7/00-50		
日本 日本 日本	トの資料で調査を行った分野に含まれるもの 国実用新案公報 1926-1996年 国公開実用新案公報 1971-2002年 国実用新案登録公報 1996-2002年 国登録実用新案公報 1994-2002年	,		
国際調査で使用	ーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーー	調査に使用した用語)		
	AS ONLINE PI/L			
C. 関連する			٧	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連すると	ときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
A	JP 3-17006 A(株式会社学 1991.01.25,請求項1~4(フェ	習研究社)	1-16	
A	JP 4-227932 A(ダウ・コ 1992.08.18,請求項1,段落[0		1—16	
A	JP 4-48925 A(鐘紡株式会 1992.02.18,請求項1,第3頁7		1-16	
x C欄の続き	とにも文献が列挙されている。	□ パテントファミリーに関する別	 紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の選修に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 「A」特に関連のある文献でおって、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの「&」同一パテントファミリー文献				
国際調査を完了した日 国際調査報告の発送日 25.06.02				
日本国	D名称及びあて先 国特許庁(ISA/JP) 郵便番号100-8915 哪千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 前田 孝泰 電話番号 03-3581-1101	内線 3457	



国際出願番号 PCT/JP02/02346

C(続き).	関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	JP 2002-20490 A(ジーイー東芝シリコーン株式会社) 2002.01.23,請求項1~5,段落[0037](ファミリーなし)	1-16
PA	EP 1151743 A 2 (KAO CORPORATION) 2001.11.07, calim 1~6, Invenive Example 5, Comparative Example 2, Inventive Example 8 & JP 2002-12517 A&JP 2002-87931 A &US 2001/0053376 A1	1-16
PA	JP 2001-157835 A(花王株式会社) 2001.06.12,請求項1~3,比較例1(ファミリーなし)	1-16
,		

THIS PAGE BLANK (USP10)